

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-256515

(43)Date of publication of application : 13.09.1994

(51)Int.Cl.

C08G 73/12

B32B 15/08

C09J 7/00

C09J179/08

H05K 3/38

(21)Application number : 05-264896

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 22.10.1993

(72)Inventor : OGASAWARA KENJI
KASHIWABARA KEIKO
TAKAGI MAKOTO

(30)Priority

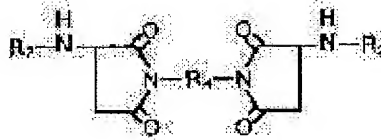
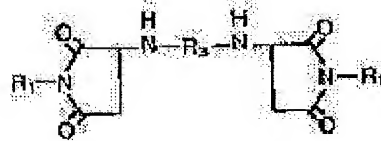
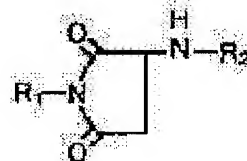
Priority number : 05 2153 Priority date : 11.01.1993 Priority country : JP

(54) THERMOSETTING ADHESIVE SHEET AND COPPER-CLAD LAMINATED BOARD PRODUCED BY USING THE SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject adhesive sheet containing specific amounts of an imide resin prepolymer and a specific addition product as resin components, having a film form, low dielectric constant and excellent flexibility and heat-resistance and useful for copper-clad laminated board, etc.

CONSTITUTION: This adhesive sheet is a film containing (A) an imide resin prepolymer derived from bismaleimide and a diamine as essential resin component and (B) 2-24wt.% (based on the total amount of the resin component) of one or more kinds of addition products (having a melting point of preferably $\leq 200^{\circ}\text{C}$) of an amine to an imide containing either a monomaleimide or a monoamine as an essential raw material and selected from the group of the compounds of formula I to formula III (R₁ and R₂ are phenyl, alkyl, etc.; R₃ and R₄ are phenylene, aliphatic group, etc.). A copper-clad laminated board can be produced by using the adhesive sheet and laminating and integrating the sheets for forming the laminated board.



7/7

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256515

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/12	N T H	9285-4 J		
B 3 2 B 15/08	J			
C 0 9 J 7/00	J H L	6904-4 J		
179/08	J G E	9285-4 J		
H 0 5 K 3/38	E	7011-4 E		
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)				

(21)出願番号 特願平5-264896

(22)出願日 平成 5 年(1993)10月22日

(31)優先権主張番号 特願平5-2153

(32)優先日 平 5 (1993) 1 月11日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72)発明者 小笠原 健二

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社社内

(72)発明者 柏原 圭子

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社社内

(72)発明者 高城 真

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社社内

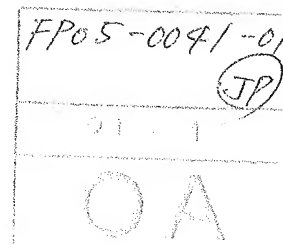
(74)代理人 弁理士 佐藤 成示 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 熱硬化性接着シート及びそれを用いた銅張積層板

(57)【要約】

【目的】 イミド樹脂プレポリマーを必須の樹脂成分とする、フィルム状熱硬化性接着シートであって、可撓性を有し、低誘電率であり、低軟化温度であって、接着力が優れているシート、及びこのシートを用いて積層一体化された絶縁層が低誘電率である銅張積層板を提供する。

【構成】 ビスマレイミドとジアミンを原料とするイミド樹脂プレポリマーを必須の樹脂成分とし、かつ、フィルム状である熱硬化性接着シートにおいて、樹脂成分として、モノマレイミド又はモノアミンのいずれかを必須の原料とするアミンとイミドの付加物を、樹脂成分の合計量に対し2～24重量%の割合で含む熱硬化性接着シート及びこの熱硬化性接着シートを用いて積層一体化された銅張積層板。



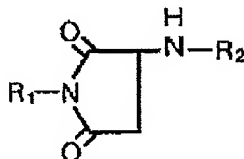
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビスマレイミドとジアミンを原料とするイミド樹脂プレポリマーを必須の樹脂成分とし、かつ、フィルム状である熱硬化性接着シートにおいて、樹脂成分として、モノマレイミド又はモノアミンのいずれかを必須の原料とするアミンとイミドの付加物を、樹脂成分の合計量に対し 2～24 重量%の割合で含むことを特徴とする熱硬化性接着シート。

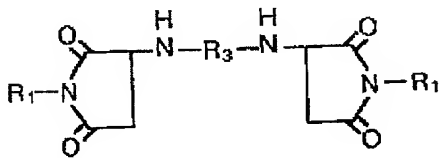
【請求項 2】 前記のアミンとイミドの付加物の融点が 200℃以下であることを特徴とする請求項 1 記載の熱硬化性接着シート。

【請求項 3】 前記のアミンとイミドの付加物が下記の一般式化 1、化 2 又は化 3 からなる群の中から選ばれた 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の熱硬化性接着シート。

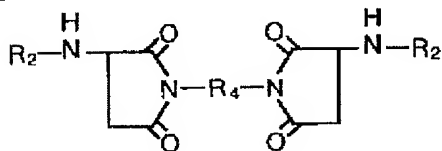
【化 1】



【化 2】



【化 3】



(上記式中の R1、R2、R3、R4 は下記の有機基を示す。

R1 及び R2 : フェニル基、フェニル基の誘導体又はアルキル基

R3 及び R4 : フェニレン基、フェニレン基の誘導体又は脂肪族基)

【請求項 4】 接着シート中に 10～60 体積%の中空隙体をも含む請求項 1、2 又は 3 いずれか記載の熱硬化性接着シート。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 又は 4 いずれか記載の熱硬化性接着シートを用いて積層一体化された銅張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子機器に用いられるプリント基板の材料である銅張積層板及びそれに用いる熱硬化性接着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器、特に通信、コンピュータの分野では情報処理の高速化が要求され、この要求に対応するために、プリント基板の絶縁層を低誘電率化することが求められている。通常、絶縁層にはガラス布、ガラス不織布、紙等のシート状の基材に熱硬化性樹脂を含浸、乾燥させて得られるプリプレグが使用されているが、耐熱性の良好なシート状の基材（例えばガラス布等）は一般に誘電率が大きいという問題があった。そこで、本発明者等はシート状の基材を使用していない、フィルム状の接着シートを用いることにより、絶縁層を低誘電率化する方法について検討した。そして、特願平 3-315124 号において特許出願したように、ビスマレイミドとジアミンを原料とし、可撓性に富み、低誘電率であるフィルムが得られるポリイミド樹脂の製造方法を見出すと共に、このフィルムは銅張積層板や多層プリント基板の製造時の熱硬化性接着シートとして使用し、絶縁層とすることができることを見出した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記の特願平 3-315124 号に示されるポリイミド樹脂の製造方法で得られる、ビスマレイミドとジアミンを原料とするイミド樹脂プレポリマーからなるフィルム状の熱硬化性接着シートは、軟化点が高いために、銅張積層板や多層プリント基板の製造時の熱硬化性接着シートによる接着工程で、適切な軟化状態を得ることが困難であり、熱硬化性接着シートの接着力が不十分であるという欠点や、多層プリント基板の内層回路間の空隙を完全には充填できない場合があるという、問題があった。

【0004】 上記の事情に鑑み、本発明は、ビスマレイミドとジアミンを原料とするイミド樹脂プレポリマーを必須の樹脂成分とする、フィルム状の熱硬化性接着シートであって、可撓性を有し、低誘電率であり、かつ、低軟化温度であって、接着力が優れている熱硬化性接着シートを提供することを目的としている。そして、さらに銅張積層板に関する発明は、この熱硬化性接着シートを用いて積層一体化することにより、熱硬化性接着シートにより接着された銅箔の引き剥がし強さが向上して、絶縁層が低誘電率である銅張積層板を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ビスマレイミドとジアミンを原料とするイミド樹脂プレポリマーを必須の樹脂成分とし、かつ、フィルム状である熱硬化性接着シートにおいて、樹脂成分として、モノマレイミド又はモノアミンのいずれかを必須の原料とするアミンとイミドの付加物を、樹脂成分の合計量に対し 2～24 重量%の割合で含む熱硬化性接着シート及びこの熱硬化性接着シートを用いて積層一体化された銅張積層板である。

【0006】 本発明で使用するビスマレイミドとジアミ

ンを原料とするイミド樹脂プレポリマーについては、可撓性（製膜性）があつて、熱硬化性接着シートにすることができるものであればよい。そして、このイミド樹脂プレポリマー用原料については、特に限定するものではないが、特願平3-315124号又は特願平4-012455号に示されるような、ビスマレイミドは芳香環を骨格に有するビスマレイミドを使用し、ジアミンは芳香環以外の環状骨格を有するジアミンを使用することが、可撓性や低誘電率等の基本特性に優れる熱硬化性接着シートを得るためには好ましい。

【0007】本発明でいうフィルム状とはシート状の基材を使用せずにシート化した状態を指している。通常、プリプレグを作製する際には、熱硬化性樹脂を含浸させる基材として、ガラス布、ガラス不織布、紙等のシート状の基材を使用するが、本発明の熱硬化性接着シートは、このようなシート状の基材を使用することなく、ビスマレイミドとジアミンを原料とするイミド樹脂プレポリマーが有するフィルム形成機能を利用して、シート化される。

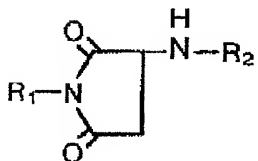
【0008】また、本発明では、熱硬化性接着シートの軟化温度を下げる目的で、樹脂成分の一部として、モノマレイミド又はモノアミンのいずれかを必須の原料とするアミンとイミドの付加物を含有させるが、その含有量は熱硬化性接着シートの樹脂成分の合計量に対し2～24重量%の範囲内であることが重要である。この理由としては、2重量%未満では軟化温度を下げる効果が顕著でなく、24重量%を超えると熱硬化性接着シートの可撓性（製膜性）が損なわれ、実質的にハンドリング可能なシートが得られないという問題が生じるからである。

【0009】また、熱硬化性接着シートとしての軟化温度を下げるという本発明の目的を達成するには、本発明のモノマレイミド又はモノアミンのいずれかを必須の原料とするアミンとイミドの付加物の融点は、200℃以下であることが望ましい。

【0010】そして、本発明のモノマレイミド又はモノアミンのいずれかを必須の原料とするアミンとイミドの付加物としては、特に限定するものではないが、下記の一般式化4、化5又は化6からなる群の中から選ばれた1種又は2種以上であることが好ましい。

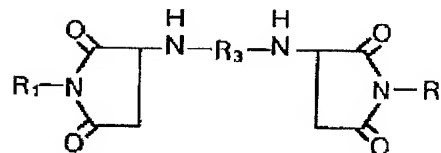
【0011】

【化4】



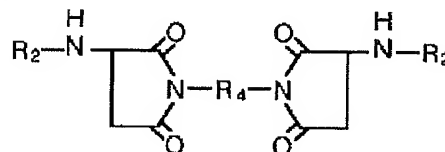
【0012】

【化5】



【0013】

【化6】



【0014】（上記の化4～化6の式中のR1及びR2はフェニル基、フェニル基の誘導体又はアルキル基を示し、R3及びR4はフェニレン基、フェニレン基の誘導体又は脂肪族基を示している。）また、本発明の接着シートの誘電率をより低減させるために、接着シート中に10～60体積%の中空球体をも含むように構成させることが好ましい。この中空球体としては、特に限定するものではないが、平均粒径20μm以下、比重0.3～1.4及びSiO2含有率95%以上の性質を有するものが、本発明の接着シートの誘電率を低減させるためには、より好ましい。また、中空球体の表面処理についても、特に限定はなく、必要に応じてカップリング剤等を用いて表面処理を行っても差し支えない。中空球体の含有量については、接着シート全体に対して10体積%未満の場合には、低誘電率化の効果が顕著でなくなり、60体積%を超える場合には、接着シートの接着力が低下し、接着不良という問題が生じるおそれがあり、10～60体積%であることが好ましい。

【0015】本発明では上記の熱硬化性接着シートを用いて積層一体化して銅張積層板を得るが、積層一体化の条件については、特に限定するものではないが、一般的には温度130～250℃、圧力1～40kg/cm²の条件で適切な時間、加熱加圧するのが好ましく、さらに、加熱加圧を終わった後、圧力開放化で再加熱（後硬化）するようにしても構わない。

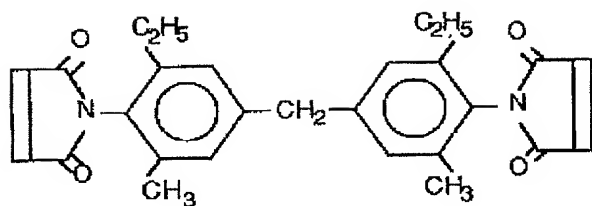
【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例に基づいて説明する。

【0017】（イミド樹脂Aの合成例）下記の化7で示されるビスマレイミド（三菱油化社製：品番MB700）と化8で示される脂肪族ジアミン（日本化薬社製：商品略称HMDT）を原料として、次に示す方法で、イミド樹脂Aを合成した。

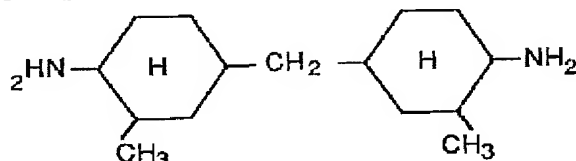
【0018】

【化7】

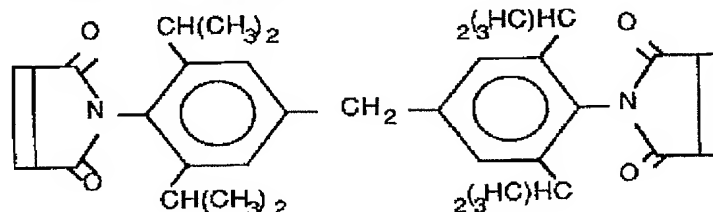


【0019】

【化8】

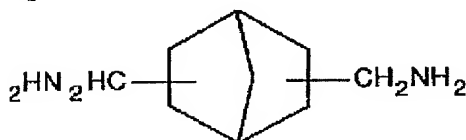


【0020】四つ口フラスコにメチルセロソルブ 488 g、ジメチルホルムアミド 488 g をはかりとり、このフラスコに攪拌羽根、キューラーをセットし、上記の化7

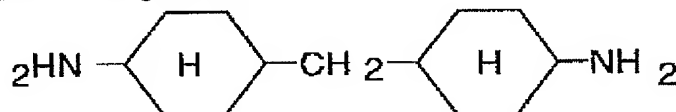


【0023】

【化10】



【0024】四つ口フラスコにメチルセロソルブ 504 g、ジメチルホルムアミド 126 g をはかりとり、このフラスコに攪拌羽根、キューラーをセットし、上記の化9で示されるビスマレイミド 213 g を加え40℃までオイルバスで加熱し溶解した。完全に溶解したのを確認してから、化10で示される脂肪族ジアミン57 g を加えた。さ



【0027】四つ口フラスコにメチルセロソルブ 280 g、ジメチルホルムアミド1120 g をはかり取り、このフラスコに攪拌羽根、キューラーをセットし、上記の化9で示されるビスマレイミド 440 g を加え30℃までオイルバスで加熱し溶解した。完全に溶解したのを確認してから、化11で示される脂肪族ジアミン 160 g を加え、さらに30℃で 3時間反応させた。反応終了後、反応物を室温まで冷却し、大量の水中に投入して樹脂成分を析出させた。次いで、濾別により樹脂成分を分離し、充分に乾

で示されるビスマレイミド 353 g を加え40℃までオイルバスで加熱し溶解した。完全に溶解したのを確認してから、化8で示される脂肪族ジアミン 173 g を加えた。さらに60℃まで昇温し、そのまま 4時間反応させた。反応終了後、反応物を室温まで冷却し、大量の水中に投入して樹脂成分を析出させた。次いで、濾別により樹脂成分を分離し、充分に乾燥させてイミド樹脂Aを得、このイミド樹脂Aを下記の実施例及び比較例において使用した。

【0021】（イミド樹脂Bの合成例）下記の化9で示されるビスマレイミド（製法については特開平4-243863号公報参照）と化10で示される脂肪族ジアミン（三井東圧化学社製：商品略称NBDA）を原料として、次に示す方法で、イミド樹脂Bを合成した。

【0022】

【化9】

らに60℃まで昇温し、そのまま 3時間反応させた。反応終了後、反応物を室温まで冷却し、大量の水中に投入して樹脂成分を析出させた。次いで、濾別により樹脂成分を分離し、充分に乾燥させてイミド樹脂Bを得、このイミド樹脂Bを下記の実施例において使用した。

【0025】（イミド樹脂Cの合成例）上記の化9で示されるビスマレイミド（イミド樹脂Bの合成に用いたものと同じのもの）と下記の化11で示される脂肪族ジアミン（新日本理化社製：商品略称HM）を原料として、次に示す方法で、イミド樹脂Cを合成した。

【0026】

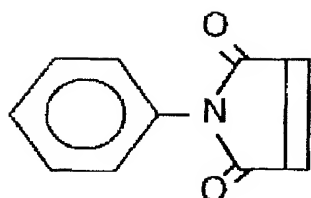
【化11】

燥させてイミド樹脂Cを得、このイミド樹脂Cを下記の実施例において使用した。

【0028】（アミンとイミドの付加物①の合成例）下記の化12で示されるモノイミド（N-フェニルマレイミド）と前記の化8で示される脂肪族ジアミン（日本化学社製：商品略称HMDT）を原料として、次に示す方法で、化学構造が下記の化13で示されるアミンとイミドの付加物①を合成した。

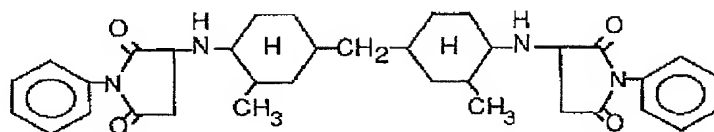
【0029】

【化12】



【0030】

【化13】



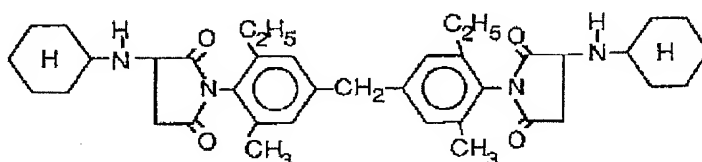
【0031】四つ口フラスコにジオキサン 120 g をはかりとり、このフラスコに攪拌羽根、キューラーをセットし、上記の化12で示されるモノイミド47.4 g を加え完全に溶解した。さらに、化8で示される脂肪族ジアミン 32.6 g を加え、50℃で 2時間反応させた。反応終了後、反応物を室温まで冷却し、大量の水中に投入して樹脂成分を析出させた。次いで、濾別により樹脂成分を分離し、十分に乾燥させてアミンとイミドの付加物①を得、このアミンとイミドの付加物①を下記の実施例及び比較例において使用した。なお、得られたアミンとイミドの

付加物①の融点を測定したところ85℃であった。

【0032】(アミンとイミドの付加物②の合成例) 前記の化7で示されるビスマレイミド(三菱油化社製: 品番MB7000)とモノアミンであるシクロヘキシルアミンを原料として、次に示す方法で、化学構造が下記の化14で示されるアミンとイミドの付加物②を合成した。

【0033】

【化14】



【0034】四つ口フラスコにジオキサン 120 g をはかりとり、このフラスコに攪拌羽根、キューラーをセットし、前記の化7で示されるビスマレイミド55.6 g を加え完全に溶解した。さらに、シクロヘキシルアミン24.4 g を加え、60℃で 2時間反応させた。反応終了後、反応物を室温まで冷却し、大量の水中に投入して樹脂成分を析出させた。次いで、濾別により樹脂成分を分離し、十分に乾燥させてアミンとイミドの付加物②を得、このアミンとイミドの付加物②を下記の実施例において使用した。なお、得られたアミンとイミドの付加物②の融点を測定したところ72℃であった。

【0035】(実施例1~13及び比較例1~4) 図1に示すように、コア材1の上下に各2枚の熱硬化性接着シート2を配置し、さらにその上下に厚み18μmの銅箔3を配置して、積層した試験片を作製して評価した。コア材1及び銅箔3については、実施例1~13及び比較例1~4の全てにおいて同じものを使用し、熱硬化性接着シート2についてはそれぞれ異なるものを使用した。以下、作製順に説明する。

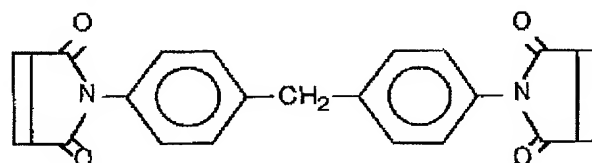
【0036】(1) コア材の作製

まず、ジメチルホルムアミドに、下記の化15で示されるビスマレイミドと化16で示されるジアミンを原料と

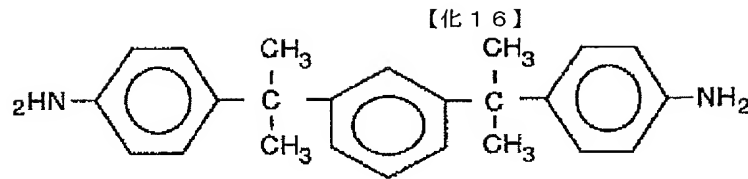
して製造されているイミド樹脂D(三井石油化学社製: 品番E-2020)を溶解して固形分60重量%の樹脂ワニスとした。さらに、この樹脂ワニスに、触媒として1-ベンジル-2-メチルイミダゾール(四国化成社製: 品番1B2MZ)を樹脂ワニス中の固形分に対し 0.1PHRの割合で加えた後、Eガラスよりなる94g/m²の平織のガラス布に含浸し、160℃で7分間乾燥して溶剤を除去し、樹脂成分の含有量が50重量%のプリプレグを得た。このプリプレグ1枚の両面に厚み18μmの銅箔を配置し、圧力20Kg/cm²、温度(130℃-10分+170℃-15分)の条件で成形した後、さらに200℃-120分の後硬化を行った。次いで、両面にある銅箔を化学エッチングで除去しコア材を得た。得られたコア材の誘電率は4.1であった。

【0037】

【化15】



【0038】



【0039】 (2) 実施例1～13及び比較例2～4の熱硬化性接着シートの作製

まず、ジオキサンに表1、表2に示すビスマレイミドとジアミンを原料とするイミド樹脂と表1、表2に示すアミンとイミドの付加物とを溶解して樹脂ワニスとした。

(但し比較例2及び4についてはアミンとイミドの付加物は使用せず、ビスマレイミドとジアミンを原料とするイミド樹脂のみを使用した。) このときのイミド樹脂及びアミンとイミドの付加物の配合割合は表1、表2に示す通りとした。そして、この樹脂ワニス、表1、表2に示す割合で、中空球体を含むように、中空球体(富士デヴィソン化学社製、品番S40-20、比重0.35、平均粒径20 μ m、SiO₂含有率96%、ビニルシランによる表面処理済品)を加えた後、25℃での溶液粘度が8000～12000CPSとなるように、ジオキサンの添加量で調整して接着シート作製の樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを用いて、マルチコーター(ヒラノテクシード社製：品番M-400)により、キャスト法にて厚みが40～60 μ mのフィルム状の熱硬化性接着シートを得た。このときの条件としては、乾燥ゾーン1の条件を90℃-10分とし、乾燥ゾーン2の条件を120℃-10分とした。次に所定の大きさにカットして次工程で使用する熱硬化性接着シートを得た。

【0040】 (3) 比較例1の熱硬化性接着シートの作製

前記のコア材の作成に用いたプリプレグを熱硬化性接着シートとして使用した。すなわち、まず、ジメチルホルムアミドに、前記のイミド樹脂D(三井石油化学社製：品番E-2020)を溶解して固形分60重量%の樹脂ワニスとし、さらに、この樹脂ワニスに、触媒として1-ベンジル-2-メチルイミダゾール(四国化成社製：品番1B2MZ)を樹脂ワニス中の固形分に対し0.1PHRの割合で加えた後、Eガラスよりなる94g/m²の平

織のガラス布に含浸し、160℃で7分間乾燥して溶剤を除去し、樹脂成分の含有量が50重量%のプリプレグを得、このプリプレグを熱硬化性接着シートとして使用した。なお、イミド樹脂Dと溶媒を用いてキャスト法によりフィルム状のシートを作成することは、得られるフィルムの可撓性(製膜性)が劣っていて困難であった。

【0041】 (4) 積層した試験片の作製

上記のようにして得られたコア材と熱硬化性接着シートを使用し、図1に示すように、コア材1の上下に各2枚の熱硬化性接着シート2を配置し、さらにその上下に厚み18 μ mの銅箔3を配置して、圧力30Kg/cm²、温度(180℃-20分+200℃-120分)の条件で成形して、積層した試験片を得た。

【0042】 (5) 性能測定

上記のようにして得られた熱硬化性接着シート及び積層した試験片について、各種の性能を測定した。熱硬化性接着シートについては、シート中の中空球体含有量(体積%)、シートの可撓性及びシートの軟化温度について測定し、積層した試験片については、銅箔引き剥がし強さ、誘電率及び誘電正接について測定し、その結果を表1、表2に示す。なお、シートの可撓性については、シートを180度折り曲げて、もとへ戻した状態で判定し、もとへ戻しても割れないものは○、180度折り曲げてもとへ戻すと割れるものは△、180度折り曲げた時点で割れるものを×として評価した。また、シートの軟化温度は柳本製作所社製の融点測定器(Micro melting point apparatus)を使用して測定し、銅箔引き剥がし強さ、誘電率及び誘電正接についてはJIS-C-6481に準拠して測定した。

【0043】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
イミド樹脂の種類		A	B	C	A	A	A	B	B	A
アミンとイミドの 付加物の種類		①	①	①	①	①	①	①	①	②
イミド樹脂の 配合量 (g)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
アミンとイミドの 付加物の配合量(g)		10	10	10	15	20	30	10	10	15
アミンとイミドの付 加物の樹脂成分中の 割合 (重量%)		9.1	9.1	9.1	13.0	16.7	23.1	9.1	9.1	13.0
中空球体配合量(g)		8	8	8	8	8	9	13	30	8
ジオキサンの 配合量 (g)		354	354	354	369	384	417	369	420	369
シート中の中空球体 含有量 (体積%)		19.1	19.1	19.1	18.4	17.8	18.4	27.8	47.0	29.8
シートの可溶性		○	○	○	○	○	△	○	○	○
シート軟化温度: °C		180	182	185	170	165	160	183	183	164
銅箔引き剥かし強さ (kg/cm)		1.51	1.53	1.50	1.52	1.45	1.50	1.45	1.36	1.56
誘電率	常態	3.03	2.99	2.99	3.04	3.06	3.07	2.88	2.65	3.04
	処理後	3.05	3.02	3.01	3.07	3.08	3.08	2.91	2.67	3.07
誘電正接	常態	0.0063	0.0066	0.0065	0.0067	0.0066	0.0071	0.0078	0.0085	0.0065
	処理後	0.0069	0.0071	0.0070	0.0073	0.0073	0.0078	0.0083	0.0089	0.0072

【0044】

【表2】

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
イミド樹脂の種類	A	A	B	B	D	A	A	A
アミンとイミドの 付加物の種類	②	①	①	①	なし	なし	①	なし
イミド樹脂の 配合量 (g)	100	100	100	100	コア材 作成に 使用し たブリ ングを 接着シ ートと して使 用	100	100	100
アミンとイミドの 付加物の配合量 (g)	20	10	10	10		0	35	0
アミンとイミドの付 加物の樹脂成分中の 割合 (重量%)	16.7	9.1	9.1	9.1		0	25.9	0
中空球体配合量 (g)	8	0	0	55		7	10	0
ジオキサンの 配合量 (g)	384	330	333	495		321	435	321
シート中の中空球体 含有量 (体積%)	17.8	0	0	61.9	0	18.5	19.4	0
シートの可撓性	○	○	○	△	測定 せず	○	×	○
シート軟化温度: °C	160	165	182	183		210		212
銅箔引き剥がし強さ (kg/cm)	1.54	1.48	1.58	0.52	1.51	0.24	接着シ ートが 作成で きない ため、 測定せ ず	0.31
誘電率	常態	3.05	3.40	3.32	2.51	4.13	3.00	3.34
	処理後	3.06	3.43	3.33	2.53	4.14	3.03	3.35
誘電正接	常態	0.0068	0.0054	0.0051	0.0079	0.0047	0.0066	0.0051
	処理後	0.0074	0.0056	0.0057	0.0081	0.0055	0.0073	0.0053

【0045】表1及び表2から明らかなように、モノマレイミド又はモノアミンのいずれかを必須の原料とするアミンとイミドの付加物を、樹脂成分の合計量に対し2～24重量%の割合で含む熱硬化性接着シートを使用した実施例1～13は比較例2、4に比べ、熱硬化性接着シートの軟化温度が低く、積層して得られた試験片の銅箔引き剥がし強さは高い値を示している。比較例3の結果から明らかなように、アミンとイミドの付加物を、樹脂成分の合計量に対し24重量%を超えて含む熱硬化性接着シートは可撓性が乏しいという欠点がある。また、実施例1～13はシート状の基材を使用していないために、熱硬化性接着シートにガラス布を使用している比較例1に比べて低誘電率であった。

【0046】

【発明の効果】この発明に係る熱硬化性接着シートは、

シート状の基材を使用しておらず、また低軟化温度であり、接着力が優れているので、この熱硬化性接着シートを用いることにより、低誘電率であって、銅箔引き剥がし強さが強い銅張積層板を得ることができる。従って、この発明に係る熱硬化性接着シート及び銅張積層板はプリント基板の絶縁層の低誘電率化を可能にするので、プリント基板用の材料として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は評価用の積層した試験片の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 コア材
- 2 熱硬化性接着シート
- 3 銅箔

【図 1】

